

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 04 177 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 04 177.5  
㉔ Anmeldetag: 6. 2. 96  
㉕ Offenlegungstag: 7. 8. 97

㉖ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 18/36**  
C 08 G 18/48  
C 08 G 65/32  
C 07 C 69/732  
C 07 C 69/30  
C 07 C 69/33  
C 08 L 75/04  
C 08 L 75/06  
// C08G 65/28 (C08G  
18/36,101:00)C09D  
175/04,C07C 43/13,  
B32B 27/40

DE 196 04 177 A 1

㉗ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:  
Grützmaker, Roland, 42489 Wülfrath, DE; Beuer,  
Bernd, 40789 Monheim, DE; Heibredner, Andreas,  
Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Döbrich, Peter, 40211  
Düsseldorf, DE

㉙ Polyurethanwerkstoffe

㉚ Die Erfindung betrifft die Verwendung lagerstabiler Ester-  
polyole, erhältlich durch  
a) Umsetzung polyfunktioneller Alkohole mit 0,5 bis 60 Mol  
Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol  
Alkohol und  
b) Umesterung der so erhältlichen Polyole mit 0,1 bis 30 Mol  
Triglyceriden pro Mol alkoxyliertem Alkohol, wobei minde-  
stens einer der Fettsäurereste pro Triglyceridmolekül minde-  
stens eine, die Mischung jedoch im Mittel pro Molekül  
mindestens 1,5 OH-Gruppen trägt,  
zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen.

DE 196 04 177 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Polyurethanwerkstoffen aus lagerstabilen Polyolen und Isocyanaten. Die erfindungsgemäßen Polyurethanwerkstoffe härten auch in feuchter Umgebung blasenfrei aus und verfügen über eine hohe mechanische Festigkeit. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Werkstoffe liegt darin, daß die zur Herstellung benötigten Komponenten lagerstabil sind.

## Stand der Technik

Die Verwendung von Rizinusöl und/oder weiteren, Hydroxygruppen tragenden Triglyceriden zur Herstellung von Polyurethanen ist seit langem bekannt. So wird beispielsweise in Saunders, Frisch; Polyurethanes: Chemistry and Technology, II Technology, Interscience (1964) die Herstellung von Elastomeren aus Ricinusöl und entsprechenden Isocyanaten beschrieben. Die so erhältlichen Polyurethanmassen verfügen jedoch nicht über die gewünschten Materialeigenschaften, wie sie für anspruchsvollere Anwendungen verlangt werden. So werden beispielsweise nur geringe Weiterreißfestigkeit, Zugdehnung sowie Zug- und Scherfestigkeit bei in der Regel nicht ausreichender Härte des Materials gemessen. Ebenso scheiterte bislang der Versuch, die kurze Gelzeit bzw. Topfzeit der Ansätze zu verlängern, um eine bequeme Verarbeitbarkeit zu ermöglichen.

Den unzureichenden Materialeigenschaften wurde in der Regel dadurch Rechnung getragen, daß Ricinusöl in Abmischung mit Polyetherpolyolen als Polyolkomponente zum Einsatz gelangte. Dieses Verfahren führte zwar zu verbesserten Materialeigenschaften bei den nach der Umsetzung mit Isocyanaten entstehenden Polyurethanen, gleichzeitig wurde jedoch auch die Hydrophilie der Polyolkomponente soweit erhöht, daß die Werkstoffe in feuchter Umgebung durch die Reaktion der Isocyanate mit Wasser hohe Mengen an  $\text{CO}_2$  freisetzen und dadurch insbesondere an der Oberfläche eine starke Blasenbildung erfolgte.

Die DE-OS 36 30 264 beschreibt beispielsweise, wie sich die mechanischen Eigenschaften von Polyurethanen aus ringgeöffneten, fettchemischen Polyolen verbessern lassen, indem die Hydroxylgruppen an den Fettsäureresten der Polyole zunächst mit Alkylnoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetzt werden. So lassen sich Gießharze erhalten, deren mechanische Eigenschaften denen der aus Ricinusöl hergestellten überlegen sind. Über eine Umesterung der Triglyceride mit alkoxylierten Polyolen schweigt die Druckschrift.

Die US-A 3,424,766 lehrt die Herstellung sogenannter epoxidierte Urethanöle, indem zunächst epoxidierte Triglyceride mit Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen umgeestert werden, um sie anschließend mit Polyisocyanaten zu den epoxidierten Urethanölen umzusetzen. Die Druckschrift erwähnt ebenfalls, daß die zur Umesterung in Frage kommenden Alkohole alkoxyliert sein können. Die Druckschrift läßt jedoch nicht erkennen, daß auch Hydroxygruppen tragende Triglyceride, insbesondere Ricinusöl, mit Polyolen umgeestert werden können und so zu verbesserten Polyurethanwerkstoffen führen.

Die unveröffentlichte Patentanmeldung mit dem Ak-

tenzeichen 195 29 406.8 beschreibt die Herstellung von Polyurethanprepolymeren zum Einsatz in einkomponentigen, feuchtigkeithärtenden Schäumen oder Klebstoffen. Zweikomponentige (2K-)Schäume oder Gießharze sind nicht erwähnt. Hier wird zwar die Umesterung von Rizinusöl mit niedermolekularen Polyolen angeführt, die Verwendung alkoxylierter Polyole zur Umesterung wird jedoch nicht offenbart. Die fettchemischen Polyole werden im Anschluß sofort zu Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Der Versuch, die Polyole vor der Umsetzung zum Polyurethan zu lagern, zeigt überraschend, daß schon nach kurzer Zeit eine Phasentrennung eintritt, die zur Unbrauchbarkeit des Polyols führt. Die Verwendung der Polyole in 2K-Systemen ist daher nicht möglich.

Es bestand daher die Aufgabe fettchemische Polyole so zu modifizieren, daß die Polyolkomponente einerseits zu Materialien wie beispielsweise Gießharzen oder 2K-Schäumen mit den erforderlichen mechanischen Eigenschaften verarbeitet werden können, andererseits aber eine längere Lagerung der Polyole, wie sie beim Gebrauch derselben in Zwei-Komponenten-Systemen unerlässlich ist, erlaubt. Insbesondere soll beim Aushärten in feuchter Umgebung keine, oder nur geringe Blasenbildung durch Reaktion mit Wasser auftreten und die Topfzeit nicht verkürzt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Umesterungsprodukte von Hydroxygruppen tragenden Triglyceriden, insbesondere von Rizinusöl, mit den Alkoxylierungsprodukten polyfunktioneller, niedermolekularer Alkohole, auch nach mehreren Monaten Lagerung keine Phasentrennung zeigen. Die Umsetzung solcher Systeme mit Isocyanaten führt zu Polyurethanmassen mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften und einer geringen Blasenbildung durch Reaktion mit Wasser in feuchter Umgebung. Unerwarteterweise konnte die Gelzeit der Ansätze im Vergleich zu Referenzsystemen deutlich erhöht werden.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung lagerstabiler Esterpolyole, erhältlich durch

- a) Umsetzung mindestens difunktioneller Alkohole mit 0,5 bis 60 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol und
- b) Umesterung der so erhältlichen Polyole mit 0,1—30 Mol Triglyceriden pro Mol alkoxyliertem Alkohol, wobei mindestens einer der Fettsäurereste pro Triglyceridmolekül mindestens eine, die Mischung jedoch im Mittel pro Molekül mindestens 1,5 OH-Gruppen trägt,

zur Herstellung von Polyurethanen mit verlängerter Gelzeit.

Lagerstabilität im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf den Zeitraum, in dem das Polyol in Ruhe gelagert werden kann, ohne daß die Gebrauchseigenschaften beeinträchtigt werden. Unter Gebrauchseigenschaften werden in diesem Zusammenhang diejenigen Eigenschaften verstanden, die eine optimale Handhabung des Polyols erlauben und nach der Umsetzung mit Polyisocyanaten zu einem Werkstoff mit zumindest annähernd der gleichen Qualität führen, wie vor der Lagerung des Polyols. Gegebenenfalls kann schon eine Lagerstabilität von zwei Wochen ausreichen, um den gewünschten Zweck zu erfüllen, es wird in der Regel je-

doch von Vorteil sein, längere Lagerstabilitäten von beispielsweise zwei oder vier Monaten zu erzielen. Idealerweise sind die erfindungsgemäßen Polyole über einen Zeitraum von mindestens zwölf Monaten stabil.

Zur Herstellung der Polyole werden Hydroxygruppen tragende Triglyceride mit Polyolen umgeestert. Die Hydroxygruppen tragenden Triglyceride können sowohl natürlichen, als auch synthetischen Ursprungs sein. So lassen sich beispielsweise ungesättigte Triglyceride durch Persäuren epoxidieren und die so erhältlichen Oxirane in sauer oder alkalisch katalysierten Ringöffnungsreaktionen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen zu Hydroxygruppen tragenden Triglyceriden umsetzen. Als ungesättigte Triglyceride kommen solche synthetischer und/oder natürlicher Herkunft in einem Iodzahlbereich von 30 bis 150, vorzugsweise von 85 bis 125 in Betracht.

Typische Beispiele für die Gruppe der ungesättigten Triglyceride sind Leinöl, Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Erdnußöl, Teeöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Babassuöl, Meadowfoamöl, Chaulmoograöl, Korianderöl, Sojaöl, Lardöl, Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöl, sowie Sonnenblumenöl und Rapsöl der alten und neuen Züchtung.

Die Ringöffnung solcher Oxirane wird üblicherweise mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen vorgenommen, im Sinne der Erfindung ist jedoch die Verwendung monofunktioneller Alkohole bevorzugt. Zu den monofunktionellen Alkoholen zählen sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Alkohole, wobei die Verwendung aliphatischer Alkohole bevorzugt ist. Die verwendeten Alkohole können verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein, bevorzugt ist jedoch die Verwendung aliphatischer, gesättigter Alkohole. Insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol und die höheren Homologen werden zur Ringöffnung eingesetzt.

Gegebenenfalls können auch Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen zur Ringöffnung verwendet werden. Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (I) zu verstehen,



in der  $R^1$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucalalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roeien'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

Außer den durch Ringöffnung erhältlichen, hydroxyfunktionellen Triglyceriden werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die natürlichen, mit einer OH-Funktion am Fettsäurerest ausgestatteten Triglyceride, wie beispielsweise das Ricinusöl, eingesetzt.

Zur Umesterung der Triglyceride werden nach der erfindungsgemäßen Lehre die Alkoxylierungsprodukte polyfunktioneller, aliphatischer Alkohole eingesetzt. Die hierzu verwendeten Alkohole weisen in der Regel Funktionalitäten von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 auf. Hierzu zählen insbesondere Diole, wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Neopentylglykol und Polyole, wie z. B. Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit und/oder oligomere Glycerine. Besonders bevorzugt ist allerdings der Einsatz von alkoxylierten Alkoholen mit 2 oder 3 OH-Gruppen wie Ethandiol, Propandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und/oder Trimethylolethan.

Die Alkoxylierung kann unter an sich bekannten Bedingungen mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) erfolgen, wobei der Einsatz von PO oder in überwiegendem Anteil PO enthaltenden Gemischen bevorzugt ist. Solche Gemische sollten dann mehr als 70, bevorzugt mehr als 80 und insbesondere bevorzugt mehr als 90 Gew.-% PO enthalten. Besonders gute Ergebnisse erreicht man bei ausschließlicher Verwendung von PO zur Alkoxylierung. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyole bestehen in der Regel überwiegend aus Alkoholen, die mit Alkylenoxiden, üblicherweise in einem Verhältnis von 0,1 bis 20 Mol pro Mol OH-Funktionalität, wobei Mengen von 0,5 bis 8 oder 0,8 bis 2 Mol bevorzugt sind, alkoxyliert wurden. Besonders die Verwendung der Alkoxylierungsprodukte von Glycerin, insbesondere mit etwa 3 Mol PO, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die alkoxylierten Polyole werden im Anschluß mit den Triglyceriden in einer basisch katalysierten Umesterungsreaktion bei Temperaturen zwischen 120 und 250°C umgesetzt.

Üblicherweise werden pro Mol Triglycerid etwa 0,1 bis 3 Mol des alkoxylierten Polyols zur Umesterung eingesetzt, wobei jedoch etwa äquivalente Mengen, wie beispielsweise 0,8 bis 1,2 Mol des alkoxylierten Polyols pro Mol Triglycerid bevorzugt sind.

Zur Umesterung werden in der Regel die gleichen Katalysatoren wie zur Alkoxylierung eingesetzt, im optimalen Fall kann der bei der Alkoxylierung verwendete Katalysator auch noch zur Umesterung benutzt werden. Hier hat sich insbesondere der Einsatz von basischen Lithiumverbindungen wie Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumalkoxyate oder den Lithiumsalzen von höheren Fettsäuren bewährt. Insbesondere Lithiumgehalte von weniger als 100, bevorzugt weniger als 70 und insbesondere weniger als 50 ppm wirken sich auf die Lagerstabilität der Polyole im Vergleich zu höheren oder identischen Gehalten anderer Alkalimetalle positiv aus. Als besonders vorteilhaft erweist sich die Verwendung besonders kleiner Katalysatormengen dahingehend, daß der Katalysator nicht aus dem Polyolgemisch entfernt werden muß und die Umsetzung zum Polyurethan sowie dessen resultierende Materialeigenschaften nicht negativ beeinflußt. Die im Sinne der Erfindung am besten geeigneten Polyole weisen keine oder lediglich geringe Gehalte, vorteilhafterweise weniger als 1 ppm an Alkalimetallen außer Lithium auf, wobei der Lithiumgehalt vorteilhafterweise unterhalb von 20 ppm liegen sollte.

Neben diesen oleochemischen Polyolen sind die Polyisocyanate der zweite wichtige Baustein für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Werkstoffe.

Isocyanate reagieren in einer dem Fachmann bekannten Weise mit freien Hydroxygruppen in einer Addi-

tionsreaktion unter Ausbildung einer Urethangruppierung. Als erfindungsgemäße Isocyanatkomponenten sind in der Regel alle üblichen, polyfunktionellen aromatischen und aliphatischen Isocyanate geeignet, wie beispielsweise auch alle oligomeren und polymeren Isocyanatverbindungen, wie sie aus der Oligomerisierung oder Cyclisierung von Polyisocyanaten unter Feuchtigkeitseinfluß oder durch Reaktion von polyfunktionellen Alkoholen mit Polyisocyanaten herstellbar sind. Die Polyisocyanate sind im Über- und im Unterschuß einsetzbar. Beispiele hierfür sind Hexamethyldiisocyanat, HDI-Trimer (Tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurat) (Tolonate® HDT) (Rhône-Poulenc), 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) (Desmodur® VL) (Bayer), HDI-Biuret (1,3,5-Tris(6-isocyanat-hexyl)biuret, Hexamethyldiisocyanatbiuret (Desmodur® N 75), (Bayer) und ein aromatisches Polyisocyanat auf der Basis von Toluylendiisocyanat (Desmodur® L 67) (Bayer). Die Isocyanate können sowohl in reiner Form als auch in technischen Gemischen mit oder ohne Lösemittel eingesetzt werden.

Die Umsetzung zwischen Polyolen und Isocyanaten findet üblicherweise in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 5 und 50°C statt. Zur Verarbeitung werden üblicherweise die Komponenten zunächst intensiv vermischt und dann während der verbleibenden Topfzeit verarbeitet. Die Vermischung der Komponenten kann entweder durch den Anwender selbst durch Verrühren, Verquirlen oder sonstige zum Vermischen geeignete Maßnahme erfolgen, die Vermischung kann aber auch durch eine automatische Vorrichtung, wie beispielsweise bei der Entnahme aus einer unter Druck stehenden Dose mit getrennten Kammern für Polyol und Isocyanat, erfolgen. Das so entstandene Gemisch kann zu Beschichtungen, Gießharzen, Schäumen oder Verbundwerkstoffen weiterverarbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung sind damit auch Polyurethane, mit der Eigenschaft, daß lagerstabile Esterpolyole, erhältlich durch

a) Umsetzung polyfunktioneller Alkohole mit 0,5 bis 60 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) und

b) Umesterung der so erhältlichen Polyole mit 0,1 bis 30 Mol Triglyceriden, wobei mindestens einer der Fettsäurereste pro Triglyceridmolekül mindestens eine, die Mischung jedoch im Mittel pro Molekül mindestens 1,5 OH-Gruppen trägt,

zu ihrer Herstellung verwendet wurden.

Zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen ist in der Regel noch mindestens ein Treibmittel und gegebenenfalls ein Schaumstabilisator notwendig. Darüber hinaus können noch weitere Additive zugesetzt werden, z. B. Lösungsmittel, Flammenschutzmittel, Weichmacher, Zellregler, Emulgatoren, Fungizide, Füllstoffe, Pigmente und Alterungsschutzmittel.

Als Treibmittel werden vorzugsweise 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1-Difluorethan und Dimethylether eingesetzt. Es können aber auch Kohlendioxid, Distickstoffoxid, n-Propan, n-Butan und Isobutan verwendet werden. Als Treib- und Lösungsmittel dienen zweckmäßigerweise chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von -40 bis +60°C Propan/Butan-Gemische und Dimethylether oder deren Mischungen.

Weiterhin kann die schaumbildende Zusammensetzung zusätzlich Stabilisatoren enthalten. Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabili-

satoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität der Zusammensetzung während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z. B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet. Beispielsweise seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure.

Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des Schaumkunststoffes. Üblicherweise sind hauptsächlich Antioxidantien, gegebenenfalls in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Zur Stabilisierung der Ester-Bindungen können gegebenenfalls Hydrolyse-Stabilisatoren, z. B. vom Carbodimid-Typ, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethane in Verbundwerkstoffen und/oder Blends, wobei als Blends homogene, mikro- oder auch makroseparierte Mischungen mit anderen Kunststoffen zu verstehen sind. Hierzu können die Polyurethane in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit einer oder mehreren zusätzlichen Komponenten zusammen zu einem Werkstoff mit verbesserten und/oder neuen Eigenschaften verarbeitet werden. Im Gegensatz zu den Füllstoffen, die hauptsächlich kostensenkende Funktion besitzen, übernehmen die im Folgenden angesprochenen Zusätze eine funktionelle, hauptsächlich mit einer Verbesserung der physikalischen Materialeigenschaften verbundene Aufgabe im Material.

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen werden die erfindungsgemäßen Polyurethane beispielsweise mit natürlichen oder synthetischen Fasern, Faserkurzschnitten, Geweben oder dergleichen zusammen verarbeitet. Geeignete Materialien sind z. B. die natürlichen Fasern wie Seide, Baumwolle, Wolle, Jute, Hanf, Flachs, Sisal, Stroh oder dergleichen, ebenso geeignet sind jedoch die Sekundärprodukte dieser Fasern in ihrer bearbeiteten Form, beispielsweise als Gewebe. Die Fasern können sowohl in unbehandelter als auch in behandelter Form in die erfindungsgemäßen Polyurethane eingearbeitet werden. Als geeignete Mittel zur Oberflächenbehandlung haben sich beispielsweise die Schichten auf Siloxanbasis oder auf Polyesterbasis erwiesen, wie sie dem Fachmann für solche Oberflächenbehandlungen bekannt sind. Die so entstehenden Verbundwerkstoffe verfügen in vielen Fällen über eine hervorragende Stabilität, Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Zähigkeit, wie sie für viele Anwendungen gefordert wird.

Neben den natürlichen Fasern können auch Fasern synthetischer Natur, wie beispielsweise Polyamid-, Polyester-, Polyether- oder Carbonfasern aber auch anorganische Fasern, wie beispielsweise Glasfasern und Glasfasermatten, eingearbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung sind damit auch Verbundwerkstoffe, die sich aus den erfindungsgemäßen, lagerstabilen Polyolen herstellen lassen.

## Patentansprüche

1. Verwendung längerstabiler Esterpolyole, erhältlich durch
  - a) Umsetzung polyfunktioneller Alkohole mit 0,5 bis 60 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol und
  - b) Umesterung der so erhältlichen Polyole mit 0,1 bis 30 Mol Triglyceriden pro Mol alkoxyliertem Alkohol wobei mindestens einer der Fettsäurereste pro Triglyceridmolekül mindestens eine, die Mischung jedoch im Mittel pro Molekül mindestens 1,5 OH-Gruppen trägt,zur Herstellung von Polyurethanen mit verlängerter Gelzeit.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß polyfunktionelle Alkohole mit Funktionalitäten von 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 eingesetzt werden.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß polyfunktionelle Alkohole, die mit 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 8 Mol EO und/oder PO alkoxyliert wurden, verwendet werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Alkoxylierung PO eingesetzt wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktioneller Alkohol Glycerin eingesetzt wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Esterpolyole alkoxylierte Polyole, die mit 0,1 bis 3, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Ricinusöl umgeestert wurden, eingesetzt werden.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Polyole, deren Alkalimetallgehalte weniger als 1 ppm betragen, wobei Lithium hiervon ausgenommen ist, eingesetzt werden.
8. Verwendung der Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.
9. Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß längerstabile Esterpolyole gemäß Anspruch 1 und Polyisocyanate zu ihrer Herstellung verwendet wurden.
10. Verbundwerkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß längerstabile Esterpolyole gemäß Anspruch 1 und Polyisocyanate zu ihrer Herstellung verwendet wurden.

55

60

65

- Leerseite -